

THERMOSETTING RESIN COMPOSITION

Patent Number: JP63054419
Publication date: 1988-03-08
Inventor(s): TAKE MORIO; others: 01
Applicant(s): MITSUBISHI GAS CHEM CO INC
Requested Patent: JP63054419
Application Number: JP19860197993 19860826
Priority Number(s):
IPC Classification: C08G59/18 ; C08G59/32 ; C08L63/00
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain the title composition excellent in flame retardancy and steam resistance, by mixing a specified novolak epoxy resin with a nucleus- brominated novolak epoxy resin, a cyanate resin and a heat curing catalyst.

CONSTITUTION: A cyanate resin (C) is obtained by mixing or prereacting 100-30wt% polycyanate prepolymer of a number-average MW $\leq 1,700$ of formula I (wherein m is 2-5, R is an aromatic organic group and the cyanato group is bonded to the aromatic ring of R) with 0-70wt% polymaleimide (prepolymer) of formula II (wherein R1 is a bi- to tetra-valent aromatic or alicyclic organic group, X1-2 are each H, a halogen or an alkyl and n is 2-5). 70-10pts.wt. novolak epoxy resin (A) of a free Cl ≤ 25 ppm, a free Na ≤ 30 ppm, a hydrolyzable Cl $\leq 1,000$ ppm and a phenolic hydroxyl ≤ 0.02 meq/g is mixed with 10-50pts. wt. nucleus-brominated novolak epoxy resin (B) of a free Cl ≤ 20 ppm, a free Na ≤ 20 ppm, a hydrolyzable Cl $\leq 1,000$ and a phenolic hydroxyl ≤ 0.01 meq/g, 20-40pts.wt. component C and 0.002-5wt% heat curing catalyst (D) (e.g., zinc naphthenate).

Data supplied from the esp@cenet database - I2

TOP

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-54419

⑪ Int. Cl. 4

C 08 G 59/18
59/32

C 08 L 63/00

識別記号

NKA
NHR
103

庁内整理番号

A-6561-4J
B-6561-4J

⑬ 公開 昭和63年(1988)3月8日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 熱硬化性樹脂組成物

⑮ 特 願 昭61-197993

⑯ 出 願 昭61(1986)8月26日

⑰ 発 明 者 岳 杜 夫 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社
東京工場内

⑱ 発 明 者 池 口 信 之 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社
東京工場内

⑲ 出 願 人 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑳ 代 理 人 弁理士 小堀 貞文

明 細 書

1. 発明の名称

熱硬化性樹脂組成物。

2. 特許請求の範囲

1 (a)フリーC 25ppm以下、フリーNa 30ppm以下、加水分解性C 1,000ppm以下で且つフェノール性水酸基 0.02ミリ当量/g以下であるノボラック型エポキシ樹脂 70~10重量部、

(b)フリーC 20ppm以下、フリーNa 20ppm以下、加水分解性C 1,000ppm以下で且つフェノール性水酸基 0.01ミリ当量/g以下である核臭素化ノボラック型エポキシ樹脂 10~50重量部、

(c)多官能性シアン酸エステル或いは該シアン酸エステルプレポリマー 100~30重量%と多官能性マレイミド或いは該マレイミドプレポリマー 0~70重量%との混合物又は予備反応物であるシアン酸エステル系樹脂 20~40重量部、および

(d)熱硬化触媒を必須成分としてなる難燃性の耐水蒸気性に優れた熱硬化性樹脂組成物。

2 核熱硬化触媒(d)が、金属キレート化合物と有

機過酸化物である特許請求の範囲第1項記載の熱硬化性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、特にフェノール性水酸基の含有量が極めて少ないノボラック型エポキシ樹脂及び核臭素化ノボラック型エポキシ樹脂、多官能性シアン酸エステル並びに熱硬化触媒を必須成分として、特定の範囲で配合してなる難燃性の耐水蒸気性が顕著に優れた硬化物とすることの出来る熱硬化性樹脂組成物であり、難燃性で高度の耐水蒸気性を必要とする用途、例えば、電気・電子用の積層板類、塗料、成形材料などに好適なものである。

(従来の方法およびその問題点)

従来、難燃性で耐水蒸気性の優れた熱硬化性樹脂組成物として、ノボラック型エポキシ樹脂に、難燃剤として核臭素化ノボラック型エポキシ樹脂を配合し、硬化剤として芳香族ジアミンやフェノールノボラック樹脂を使用する方法がある。硬化剤として芳香族ジアミンを用いた場合は、耐熱性

や金属箔の接着性などがやや不十分であり、フェノールノボラックを用いた場合には、金属箔の接着性に劣るという欠点があった。更に両者ともに、耐水蒸気性も不足がちであった。

他方、多官能性シアン酸エステル類又はこれと多官能性マレイミド類からなる組成物に、エポキシ樹脂を配合した組成物は、特公昭52-31279号として公知であり、このエポキシ樹脂の一部を核臭素化エポキシ樹脂として又は核臭素化ポリカーボネートオリゴマーを配合して難燃性とすることも公知である。この組成物は多官能性シアン酸エステル類単独や多官能性シアン酸エステル類とエポキシ樹脂との組成物と比較して耐水性が改良された硬化物を得ることが出来るものであるが、その耐水性は例えば、上記した難燃性のフェノールノボラック型エポキシ樹脂と同等程度であり、より高度の耐水蒸気性を要求される用途には不十分であった。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、シアン酸エステル系樹脂組成物

の優れた特性を保持し、より低価格の積層板を製造する方法について鋭意検討した結果、特定のエポキシ樹脂を用い、これに特定の比率で多官能性シアン酸エステル類を配合してなる組成物が、極めて優れた耐水蒸気性を発現することを発見し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明は、(a)フリーC≡ 25ppm以下、フリーNa 30ppm以下、加水分解性C≡ 1,000ppm以下で且つフェノール性水酸基 0.02ミリ当量/g以下であるノボラック型エポキシ樹脂 70～10重量部、

(b)フリーC≡ 20ppm以下、フリーNa 20ppm以下、加水分解性C≡ 1,000ppm以下で且つフェノール性水酸基 0.01ミリ当量/g以下である核臭素化ノボラック型エポキシ樹脂 10～50重量部、

(c)多官能性シアン酸エステル或いは核シアン酸エステルプレポリマー 100～30重量%と多官能性マレイミド或いは核マレイミドプレポリマー 0～70重量%との混合物又は予備反応物であるシアン酸エステル系樹脂 20～40重量部、および

(d)熱硬化触媒を必須成分としてなる難燃性の耐水蒸気性に優れた熱硬化性樹脂組成物であり、好ましい熱硬化触媒(e)として、金属キレート化合物又は有機過酸化物を使用するものである。

以下、本発明について説明する。

本発明の(a)成分のノボラック型エポキシ樹脂とは、上記の要件を満足するものであり、具体的にはフェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂などのフェノール、アルキルフェノールとホルムアルデヒドとより製造されるノボラック樹脂のポリグリシジルエーテル類から選択され、フェノール性水酸基、加水分解性のハロゲンなどの反応に基づくもの、フリーC≡、フリーNaなどの生成不良に基づく不純物、生成したグリシジル基の開環による脂肪族性水酸基(上記の要件を満足するものの場合、通常は trace程度)の量は少ないもの程好ましい。これらのノボラック樹脂中では特に、クレゾールを主とするノボラック型エポキシ樹脂が好ましく、軟化点55～100℃、エポキシ当量 190～250の

ものが特に好適である。

本発明の(b)成分の核臭素化ノボラック型エポキシ樹脂とは、上記の要件を満足するものであり、ベンゼン環の水素原子の一部が臭素原子に置換されたフェノール或いはクレゾールノボラック型エポキシ樹脂であり、好適には軟化点 60～110℃、エポキシ当量 220～300のものである。

本発明の(c)成分の単独で又は後記する多官能性マレイミドと併用して使用する多官能性シアン酸エステルとは、



(式中の n は2以上、通常5以下の整数であり、Rは芳香族の有機基であって、上記シアナト基は該有機基の芳香環に結合しているもの)

で表される化合物である。具体的に例示すれば、1,3-又は1,4-ジシアナトベンゼン、1,3,5-トリシアナトベンゼン、1,3-,1,4-,1,6-,1,8-,2,6-又は2,7-ジシアナトナフタレン、1,3,6-トリシアナトナフタレン、4,4'-ジシアナトビフェニル、ビス

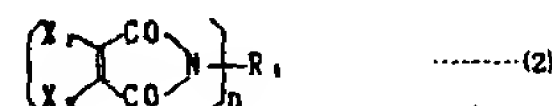
(4-シアナトフェニル)メタン、2,2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,5-ジクロロ-4-シアナトフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,5-ジブromo-4-シアナトフェニル)プロパン、ビス(4-シアナトフェニル)エーテル、ビス(4-シアナトフェニル)チオエーテル、ビス(4-シアナトフェニル)スルホン、トリス(4-シアナトフェニル)ホスファイト、トリス(4-シアナトフェニル)ホスフェート、および末端OH基含有ポリカーボネートオリゴマーとハロゲン化シアンの反応によりえられるシアン酸エステル(USP-4026913)、ノボラックとハロゲン化シアンの反応により得られるシアン酸エステル(USP-4022755、USP-3448079)などである。これらのほかに特公昭41-1928、同43-18468、同44-4791、同45-1712、同46-41112、同47-26853、特開昭51-63149、USP-3553244、3755402、3740348、3595900、3694410及び4116946などに記載のシアン酸エステルも用いる。

また、上述した多官能性シアン酸エステルを触

媒の存在下又は不存在下に重合させて、シアナト基の一部が三量化して形成される sym-トリアジン環を分子中に有したプレポリマーとして使用できる。多官能性シアン酸エステル、そのプレポリマーは単独または混合物の形で使用でき、単独および混合物の数平均分子量は好ましくは1,700以下、特に500~1,500の範囲が好ましい。

更に、多官能性マレイミドとは下記一般式(2)で表される。

一般式(2):



(式中、R₁は2価以上、通常5価以下の芳香族または脂環族性有機基、X₁、X₂は水素、ハロゲン、またはアルキル基であり、nは通常2~5の整数である。)

上式で表されるマレイミド類は無水マレイン酸類とアミノ基を2~5個含有するポリアミン類とを反応させマレアミド酸を調整し、次いでマレアミド酸を脱水環化させるそれ自体公知の方法で製造

することができる。本発明においては、多官能性マレイミド成分は多官能性シアン酸エステル成分中の通常70重量%以下、特に5~60重量%の量で使用するのが良い。

以上説明した本発明の樹脂成分の比率は、(a)成分70~10重量%、特に50~20重量%、(b)成分10~70重量%、特に20~40重量%、(c)成分20~40重量%、特に25~35重量%の範囲から選択する。(d)成分が20重量%未満では、架橋硬化反応が不十分となり、又40重量%を超えると耐水蒸気性が不十分となる。(b)成分が10重量%未満では、難燃性が不十分となり、又、50重量%を超えると耐水蒸気性が不十分となる。

本発明の(d)の硬化触媒とは、シアン酸エステル系樹脂組成物の硬化触媒として公知のものであればいずれも使用可能だが、耐水蒸気性の向上の面からは有機金属塩類、金属キレート化合物類及び有機過酸化物など好ましく、特に、金属キレート化合物と有機過酸化物の併用系が好適である。一例を示せば、ナフテン酸亜鉛、ステアリン酸鉛

、ナフテン酸鉛、オクチル酸亜鉛、オレイン酸鉛、オクチル酸鉛、ジブチル鉛マレート、ナフテン酸マンガン、テフテン酸コバルトなどの有機金属塩類；サリチルアルデヒド銅、サリチルアルデヒドコバルト、サリチルアルドキシムニッケル、ベンゾイルメタン鉄、α-ベンゾイルオキシムニッケル、o-オキシアセトフェノンニッケル、ビス(1-オキシサントン)ニッケル、ピロメコン酸ニッケル、トロピロン鉄、ヒノキチオール鉄、ビス(5-オキシナフトキノ-1,4)銅(II)、アセト酢酸エステル銅、アセト酢酸エステル鉄、β-ニトロソ-α-ナフトールコバルト(III)、アセチルアセトン亜鉛、アセチルアセトン鉄、アセチルアセトンマンガン、アセチルアセトン銅、アセチルアセトンコバルトなどの金属キレート化合物；過酸化ベンゾイル、2,4-ジクロロ過酸化ベンゾイル、オクタノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、ジクミルパーオキサイド、t-ブチルバ

ーベンゾエート、*l*-ブチルパーアセテート、ジ-*l*-ブチルパーフタレート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、ジ-*l*-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、 α -フェニルエチルヒドロパーオキシド、シクロヘキサニルヒドロパーオキシド、1,1-ビス(*l*-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンなどの有機過酸化物が挙げられる。これら硬化触媒の使用量は、一般的な意味での触媒量の範囲で充分であり、例えば、全樹脂組成物に対して0.002~5重量%の量で使用される。

本発明の難燃性で耐水蒸気性の熱硬化性樹脂組成物は、以上の成分が好適なものであるが、特性を損なわない範囲において、これらの他に更に、組成物の接着性、硬化性、可撓性などを改良する目的で、その他の熱硬化性樹脂類や熱可塑性樹脂を混合したものとしても使用出来るし、当然に、充填剤、補強基材、染料、その他の添加剤を配合

できるものである。

以上説明した本発明の難燃、耐水蒸気性の熱硬化性樹脂組成物は、プリプレグ、積層板類、構造材料、粉体塗料、成形材料、その他の用途になどとして好適に用いられるものである。

プリプレグは、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、石英繊維、全芳香族ポリアミド繊維などの公知の有機又は無機繊維を単独、混織又は混抄して用いた織布、不織布或いは紙状の補強基材に、本発明の熱硬化性樹脂組成物を例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トルエン、キシレン、*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N*-メチルピロリドンなどの有機溶剤に溶解した溶液(ワニス)として含浸し100~180℃で乾燥してB-stageとすることによる。

積層板類や構造材料は、上記のプリプレグを1枚以上用い、適宜、金属箔等などの補助材を重ね、例えば、160~300℃で圧力5~150 kg/cm²で成形することによる。

粉体塗料や成形材料は、適宜、組成物の20~60

重量%のガラス繊維、炭素繊維、石英繊維、全芳香族ポリアミド繊維、窒化硼素、窒化アルミニウム、グラファイト、ウォラストナイト、マイカ、シリカ、酸化チタン、銅、鉄、ステンレス、アルミニウム、ポリイミド樹脂粉体、などの繊維、粉体、その他種々の形態の充填剤若しくは補強材を配合し、常温~180℃で0.5~200分間混練し、適宜粉碎することにより調整し、成形材料の場合には、圧縮成形、トランスファー成形、射出成形などの手段で成形し、必要に応じて後硬化する。粉体塗料等の場合には、静電塗装法、流動浸漬法、その他の手段で塗布し、ゲル化し、完全硬化させる方法による。ゲル化乃至硬化は、120~300℃で0.5~600分間の条件が、後硬化は160~300℃で1~24時間の条件が通常使用される。

〔実施例〕

以下、実施例等により本発明を説明する。尚、実施例等中の部は特に断らない限り重量基準である。

参考例-1

2,2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパンを温度140℃で12時間加熱攪拌し、数平均分子量1,000のプレポリマー(以下「BP110」と記す)を得た。

2,2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン 90部とビス(4-マレイミドフェニル)メタン 10部とを温度160℃で2時間加熱攪拌し、数平均分子量1,200のプレポリマー(以下「BT2170」と記す)を得た。

2,2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン 40部とビス(4-マレイミドフェニル)メタン 60部とを温度160℃で1時間加熱攪拌し、数平均分子量900のプレポリマー(以下「BT2600」と記す)を得た。

実施例-1

第1表に記載の如く、エポキシ樹脂としてクレゾールノボラック型エポキシ樹脂(チバガイギー社製、商品名:ECN 1273、水酸基当量0.007ミリ当量/g、エポキシ当量225、軟化点73℃、以下「ECN 1273」と記す)、核臭素化ノボラック

型エポキシ樹脂（日本化薬製、商品名：BBEN、水酸基当量 0.007ミリ当量/g、エポキシ当量 275、軟化点 85℃、Br含有量 36%、以下「BBEN」と記す）を、この硬化剤として参考例-1で得たシアン酸エステル類、ビス（4-アミノフェル）メタン（以下「DDM」と記す）又はフェノールノボラック樹脂（水酸基当量 101、平均重合度 4.3、以下「PNR」と記す）を用い、これをメチルエチルケトン（=MEK）に溶解させ、触媒を混合してワニスを調製した。

このワニスを厚み 0.2 mm のガラス織布に含浸し、150 °C で 5 分間乾燥し B-stage のプリプレグとした。

得られたプリアレグを8枚重ね、両面に厚み35 μ mの電解銅箔を重ね、175℃、40 kg/cm²で150分間積層成形して両面銅張積層板を得た。

この積層板の耐水蒸気性等について試験した結果を第1表に示した。

实施例 - 2

1,3-ジシアナトベンゼンを 160℃で 4時間加熱

攪拌して得たシアン酸エステルプレポリマー 35部、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（チバガイギー社製、商品名：ECN 1299、水酸基当量 0.008 ミリ当量/g、エポキシ当量 235、軟化点 99℃）55部、実施例-1 で使用したと同様の核臭素化ノボラックエポキシ樹脂 10部を混練し、これに熔融シリカ 300部、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド 0.5部及びアセチルアセトン銅 0.2部を添加し、2軸押出機でバレル温度 100℃、回転数 130rpm で平均滞留時間 3分間で押出した後、粉砕した。

この粉末を、温度 175℃、50 kg/cm²で 5 分間の条件で圧縮成形し、厚み 2 mm、直径 100 mm の円板を得た。

この円板の 121℃、2atm、500 時間蒸気処理後の表面抵抗は $3 \times 10^{10} \Omega$ であった。

实施例-3

実施例-2で得た粉末を流動浸漬法によって、厚み1mm×50mm×50mmの鉄片に付着させ、130℃で90分間、180℃で60分間硬化させ、塗膜厚み

40 μ m の塗装鉄片を得た。

この鉄片の 130℃、2.8atm、250 時間蒸気処理後の表面抵抗は $9 \times 10^9 \Omega$ であった。

試験種類&No	実①	実②	実③	実④	実⑤	比⑥	比⑦	比⑧	比⑨	比⑩
エポキシ樹脂・ECN 1273 (倍)	20 45	48 30	40 30	32 30	50 20		25 30	60 24	40 30	40 30
硬化剤 (倍)	35	22	30	33	30	100	45	16		
・ BP710 ・ BT2170 ・ BT2600										
・ DDM ・ PNR									30	30
触媒 ・ アセチルアセトン ・ アセチルアセトン ・ 酢酸亜鉛 ・ 過酸化ベンゾイル	0.02	0.02	0.03	0.03 0.1	0.03 0.1	0.03 0.1	0.03			
部 ・ 2-エチルメチル ・ シアゾリン								0.1 3.0	0.1	0.1
樹脂接着力 (kg/cm^2)	1.92	1.80	1.82	1.78	1.57	1.60	1.80	1.40	1.60	1.33
吸水率 (%)	0.07	0.06	0.06	0.07	0.09	0.11	0.09	0.10	0.13	0.15
耐水蒸気性・2 ($\times 10^{-6} \Omega$)	70	100	70	60	40	0.8	10	0.07	0.9	0.05
耐燃焼性 (01.94)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	HB	V-0	V-1	V-0	V-1

〔發明の作用および効果〕

以上の如く、本発明の熱硬化性樹脂組成物は、難燃性に耐水蒸気性に極めて優れたものであることが明白であり、積層板、成形品、塗料などを提供するものである。

本発明の熱硬化性樹脂組成物が優れた耐水蒸気性を有する理由は明白ではないが、水酸基含有量の少ないエポキシ樹脂を使用したことにより、シアナト基又はエポキシ基と水酸基との反応により生成される不安定な架橋構造の生成が押さえられ、且つ、特定の組成比としたことにより、立体配置的にも反応の生成が容易となり、未反応の官能基が少なくなった為と推定されるものである。

特許出願人 三菱瓦斯化学株式会社
代理人 弁理士(9070) 小堀 貞文